

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-027041  
(43)Date of publication of application : 05.02.1987

(51)Int.Cl. B01J 23/10  
B01D 53/36  
B01J 23/54  
B01J 35/10

(21)Application number : 60-165109  
(22)Date of filing : 26.07.1985

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
(72)Inventor : ITO KUNIO  
MATSUMOTO ISAO  
SUZAKI HIDENORI  
HASHIMOTO AKIRA  
SENOO KIKUO  
TAKEUCHI YASUHIRO

## (54) PRODUCTION OF CATALYTIC BODY FOR CLEANING UP OF WASTE GAS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To simultaneously clean up CO and NO<sub>2</sub> in a waste gas at 300W900° C by melting and uniting a catalyst component down to 100μm depth from the surface of a carrier contg. a lanthanide oxide thereby depositing said component on the carrier.

CONSTITUTION: The catalyst mixture composed of platinum or palladium and lanthanide oxide is deposited on the carrier such as honeycomb type porous ceramic carrier molded of calcium aluminate, silicon dioxide, titanium dioxide, etc. down to about 100μm depth from the surface thereof. The carrier is then subjected to a heat treatment in a 300W1,100° C temp. range by which the catalyst melted and united with the carrier and deposited catalyst for cleaning up of the waste gas is produced. The harmful materials in the waste gas are efficiently cleaned up by installing such catalyst into the waste gas flow passage of a combustion apparatus.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-27041

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月5日

B 01 J 23/10  
B 01 D 53/36  
B 01 J 23/54  
35/10

104

7059-4G  
A-8516-4D  
7059-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化用触媒体の製造法

⑯ 特 願 昭60-165109

⑰ 出 願 昭60(1985)7月26日

⑱ 発 明 者	伊 藤 邦 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本 功	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	洲 崎 秀 矩	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	橋 本 彰	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	妹 尾 菊 雄	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	竹 内 康 弘	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑱ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

## 明 細 書

態の排ガス浄化用触媒体の製造法。

## 1、発明の名称

排ガス浄化用触媒体の製造法

## 2、特許請求の範囲

(1) 石油、ガス、固形燃料等を燃料とする燃焼機器からの排ガスを浄化する触媒と多孔質担体とから成る触媒体の製造法であって、触媒は少なくともランタニド系酸化物を有し、担体と熔融一体化されているとともに担体表面から100μmの深さまで担持されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒体の製造法。

(2) 担体はアルミン酸石灰、二酸化ケイ素、二酸化チタンから成るハニカム型セラミック多孔体であり、触媒は白金またはパラジウムと、セリウム酸化物との混合触媒であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒体の製造法。

(3) 触媒体は、触媒と多孔質担体を熔融一体化するため、300～1100℃の温度範囲で熱処理されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は石油、ガス、固形燃料等を燃料とする燃焼機器からの排ガス流路に設置され、排ガス中に含まれている一酸化炭素、炭化水素および二酸化窒素等を、無害な物質に浄化する触媒体の製造法に関し、製造が容易で、より浄化効率のすぐれた触媒体を提供するものである。

従来の技術

石油、ガス、固形燃料等を燃料とした燃焼機器からの排ガス中には、炭化水素のような臭いの元となる物質や、一酸化炭素、二酸化窒素のような人体に有害な物質が含まれており、住宅環境や大気汚染防止の意味から、これらの有害物質の発生の少ない燃焼機器が強く要望されている。その一つの手段として燃焼排ガス流路に、二酸化マンガン担持した触媒体を設置し、排ガス中の一酸化炭素や炭化水素を酸化浄化する方法が実公昭64-43831号公報等で提案されている。しかしこれ

らの使用方法では二酸化窒素については言及されていない。

また自動車排ガス中の一酸化炭素、炭化水素、二酸化窒素等の窒素酸化物を同時に浄化するものとして、三元触媒なるものが使用されている。しかし特公昭59-1366号公報等に見られるように、これらの触媒体は1200℃以上の温度で焼結させたコーゼライト質基体の表面に、白金やロジウム等を担持させたアルミナシリカの微粉末から成る触媒層を付与している。さらにこれらの三元触媒は、通常酸素濃度を1%以下にする必要があり、燃焼状態を厳しくコントロールしなければならない。

#### 発明が解決しようとする問題点

このように石油、ガス、固形燃料等を燃料とした燃焼機器におけるように、5~15%と比較的酸素濃度の高い排ガス中に含まれている一酸化炭素、炭化水素、二酸化窒素等の人体に有害な物質を、従来技術では、安価な製造法に基づく触媒体を用いて、同時にしかも高効率で浄化することは

困難であった。

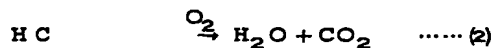
本発明はこのような従来の問題点を解決することを目的としたものである。

#### 問題点を解決するための手段

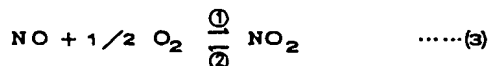
すなわち、本発明は担体、例えばアルミナ酸石灰、二酸化ケイ素、二酸化チタンから成るハニカム型多孔質セラミック担体の、表面から約100μmの深さまで、白金またはパラジウムと、ランタンド系酸化物の混合触媒を担持させ、300~1100℃の温度範囲で熱処理を施すことにより、担体と担持触媒とを溶融一体化した触媒体の製造法である。このような本発明による触媒体を燃焼機器の排ガス流路に設置することによって、排ガス中の有害物質を効率よく浄化することができる。

#### 作 用

白金、パラジウム等の白金族金属は、300℃以上の条件で一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)を酸化浄化することは広く知られている。その反応は次式のようになる。



一方燃焼排ガス中の窒素酸化物は一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)を主体として、一部N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、N<sub>2</sub>O等が含まれる。この中で人体に最も有害なものはNO<sub>2</sub>であり、その低減化が大気汚染防止の最大の問題点となっている。発明者らはこのNO、NO<sub>2</sub>に的を絞り、種々の触媒組成による窒素酸化物の浄化特性を検討した。この検討に当り窒素酸化物の酸化、還元特性として次式のような平衡反応を考えた。



一般に石油燃焼機器からの排出ガス中のNOとNO<sub>2</sub>との割合は10/1~7/1程度であり、O<sub>2</sub>濃度は10%前後である。今、燃焼器からの排出ガス(NO/NO<sub>2</sub>=7/1, O<sub>2</sub>濃度10%)についてNO-NO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系の平衡関係を考えると、第5図に示す平衡曲線が得られる。

$$\text{NO}_2 \text{ 変化率} = \frac{\text{NO}_2 \text{ 生成量} - \text{NO}_2 \text{ 平衡量}}{\text{NO}_2 \text{ 生成量}} (\%)$$

すなわち温度約550℃以上では(3)式の反応が②の方向に進み、その温度以下では①の方向に進行する。そこで低温で出来るだけ①の方向の進行速度が小さく、高温で②の方向の進行速度の大きい触媒組成の探索を行なった結果、本発明を見出したものである。

#### 実 施 例

以下、本発明の詳細を実施例で説明する。

触媒体A—アルミナ酸石灰40重量部、二酸化ケイ素40重量部、二酸化チタン20重量部に、水を粉体に対し20重量%添加してハニカム状に成形した担体を、白金塩水溶液に10秒間浸漬することにより白金を0.1g/g(担体の見かけ体積当たりの白金量)担持させ、1000℃で熱処理を施したもの。

触媒体B—触媒体Aと同じ担体をパラジウム塩水溶液に10秒間浸漬することにより、パラジウムを0.1g/g担持させ、1000℃で熱処理を施

したもの。

触媒体C—触媒体Aと同じ担体を白金塩とセリウム塩との混合水溶液に10秒間浸漬することにより、白金とセリウム酸化物をそれぞれ0.1g/ℓ、1.0g/ℓ担持させ、1000℃で熱処理を施したもの。

触媒体D—触媒体Aと同じ担体をパラジウム塩とセリウム塩との混合水溶液10秒間浸漬することにより、パラジウムとセリウム酸化物をそれぞれ0.1g/ℓ、1.0g/ℓ担持させ、1000℃で熱処理を施したもの。

触媒体E—触媒体Aと同じ担体をパラジウム塩、セリウム塩、ランタン塩の混合水溶液に10秒間浸漬することにより、パラジウム、セリウム酸化物、ランタン酸化物を、それぞれ0.1g/ℓ、0.5g/ℓ、0.5g/ℓ担持させ、1000℃で熱処理を施したもの。

上記5種の触媒体を調製し、第3図に示したシミュレーション装置で一酸化炭素(CO)、及び二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)の浄化効果を測定した。すなわ

るセリウム酸化物が、低温時に前式(3)の②の方向の反応を促進する働きがあるためと考えられる。またランタン酸化物も同様な働きがあるものと考えられる。以下の説明では主にセリウム酸化物を含む触媒体を取り上げる。

本発明における浄化作用は、NO<sub>2</sub>やCOなどの有害ガスが、担体上に担持された触媒表面に吸着されることにより生じる。従って触媒の表面積が大きいほどその浄化効果が大となる。本発明における多孔質担体は、ガスが容易に拡散可能な細孔を多数有し、触媒反応にとって好都合な場を提供する。しかし担体の表面のみに触媒を付けたのでは反応の場が不足し、逆に表面からあまりに深い場所に触媒を付けてもガスの拡散が困難となり、触媒の浪費となる。そこで触媒体Dと同一触媒組成で、触媒濃度と浸漬時間をコントロールすることにより、担体表面から深さ方向に担持される触媒の分布を変えた試料を作製した。X線マイクロアナライザー分析による触媒濃度分布の平均値を示す深さを横軸にとり、その試料の400℃における

ちガス入口部1からNO<sub>2</sub>、NO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>あるいはCO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の混合ガスを流し、電気炉2の石英管3内に置いた触媒体8を通過させ、出口部4に設置したNO計あるいはCO計6により、出口から出るガス中のNOあるいはCO濃度を測定する。CO浄化率はSV80000H<sup>-1</sup>、入口CO濃度50ppm、入口O<sub>2</sub>濃度10%の条件下で行なった。その結果を第4図に示す。又NO<sub>2</sub>浄化率測定はSV80000H<sup>-1</sup>、入口NO濃度70ppm、入口NO<sub>2</sub>濃度10ppm、入口O<sub>2</sub>濃度10%の条件下で行なった。その結果を第2図に示す。

第4図、第2図から明らかなように、COについては300℃以上で全触媒体が90%以上の浄化率を示した。又NO<sub>2</sub>については約550℃以上の温度では、いずれの触媒体もNO<sub>2</sub>浄化に対して極めて大きな効果を有する。一方550℃以下では、触媒体A、BはむしろNO<sub>2</sub>を増大させる傾向があるのに対し、触媒体C、D及びEは浄化効果を有する。触媒体C、D及びEが低温でNO<sub>2</sub>浄化作用を有するのは、同時に担持してい

NO<sub>2</sub>浄化率を縦軸にプロットしたのが第1図である。すなわち担体表面から100μm以内に触媒が存在すると、高いNO<sub>2</sub>浄化率を示す。上記に示した実施例における5種の触媒体は、いずれも担体表面から100μm以内に触媒が担持されるように作製したものである。

また上記浄化作用を長期にわたり行わせるためには、触媒が担体から脱落せずに、両者が強固に溶融一体化されていることが必要である。このことは担体に触媒液を含浸させたのち、300～1100℃の温度範囲で熱処理を行ない、担体中に含まれている水分、成形時の添加物等を除去することによって達成される。300℃以下の熱処理のみでは、成形時の添加物を完全に除去することが困難である。また1100℃を越える温度で熱処理した場合には、担体と触媒との溶融が激しく、良好な浄化特性が得にくい。

#### 発明の効果

以上のように多孔質担体の表面から約100μmの深さに白金またはパラジウムと、ランタニド系

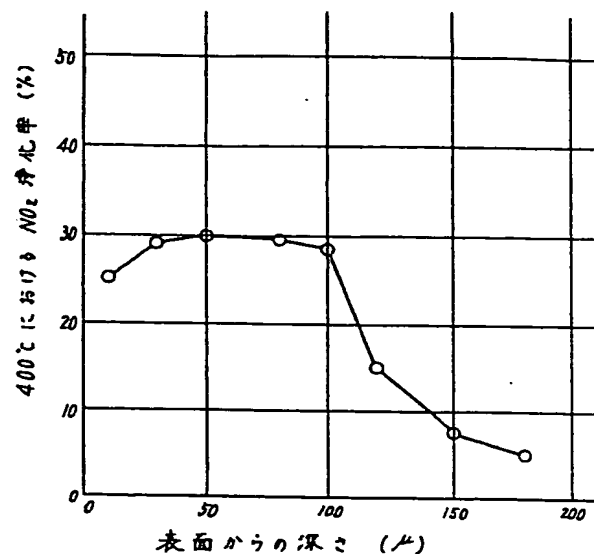
酸化物から成る混合触媒が担持されている触媒体は、製造が容易であり、かつ排ガス浄化に用いた時300~900℃の全温度領域においてCOとNO<sub>2</sub>を同時に浄化することができる。

#### 4、図面の簡単な説明

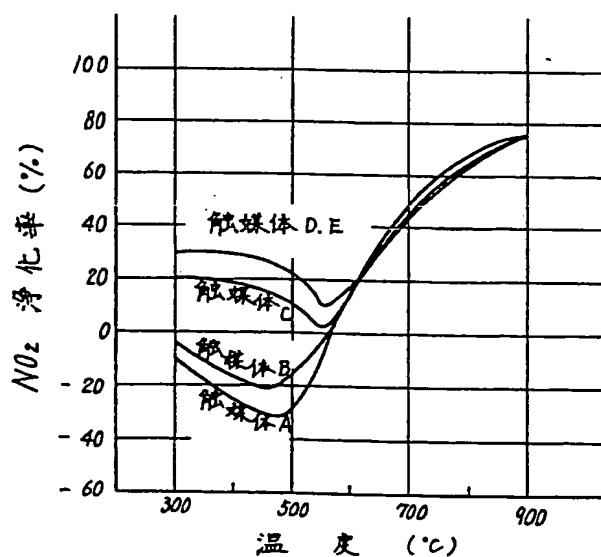
第1図は深さ方向の触媒分布を変えた試料のNO<sub>2</sub>浄化率を示すグラフ、第2図は各触媒体のNO<sub>2</sub>浄化率を示すグラフ、第3図は排ガスの浄化効果を測定するシミュレーション装置の概略図、第4図はCO浄化率を示すグラフ、第5図はNO-NO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系の平衡関係から得られるNO<sub>2</sub>変化率曲線を示すグラフである。

代理人の氏名 弁理士 中尾 敏 男 ほか1名

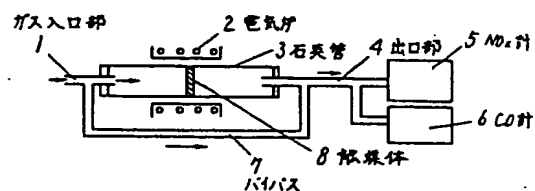
第 1 図



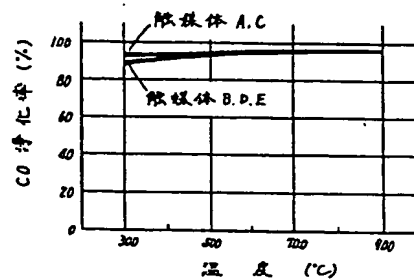
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

